УДК 621.039.542.34

# ПОДГОТОВКА ПОРОШКОВ ДИОКСИДА УРАНА К СУХОМУ ПРЕССОВАНИЮ ТОПЛИВНЫХ ТАБЛЕТОК. Ч. 2

И.И. Локтев, А.Б. Александров, К.Ю. Вергазов, В.В. Гузеев*

ОАО Новосибирский завод химконцентратов. г. Новосибирск
*Северский государственный технологический институт. г. Северск
E-mail: nzhk@nccp.ru; guzeev@ssti.ru

*Обсуждаются способы подготовки порошков диоксида урана, предназначенных для изготовления топливных таблеток методом порошковой металлургии с использованием сухой связки. Предлагается алгоритм анализа свойств порошка, способа его обработки перед прессованием и режимы прессования и спекания.*

## Введение

Качество получаемых таблеток зависит от морфологии и других свойств порошка. Большое влияние на готовую таблетку оказывают технологические приемы смешения, прессования, спекания порошка.

Как показала в ОАО "НЗХК" практика изготовления таблеток прямым их прессованием из порошков диоксида урана, полученным после осаждения и прокалки полиуранатов аммония, восстановления до диоксида урана, структура исходных порошков может изменяться от партии к партии и заметно влиять на свойства таблеток. Поскольку производство порошков полиуранатов аммония (ADU) не устойчиво по своей природе, эта нестабильность при сухом прессовании может приводить к невоспроизводимости свойств таблеток. Поэтому некоторые партии диоксида урана нуждаются в специальной подготовке перед прессованием таблеток.

В данной части статьи обсуждаются варианты обработки порошка для изготовления качественных таблеток на основе диоксида урана [1].

### 1. Влияние технологии прессования на качество таблеток

1.1. Поперечные микротрещины

Следствием прессования жёстких порошков диоксида урана является образование поперечных микротрещин. Повышенная упругость частиц порошка, высокие давления прессования, неоднородная плотность прессованных таблеток и их слабая прочность на разрыв приводят к образованию микротрещин на периферии таблеток, рис. 1. Эти микротрещины не видны на прессованных таблетках. При спекании диоксида урана области, разделённые трещинами, спекаются автономно внутрь себя, трещины увеличиваются по ширине и становятся видимыми. Для того, чтобы избежать их появления, необходимо по возможности снизить скорость и давление прессования.

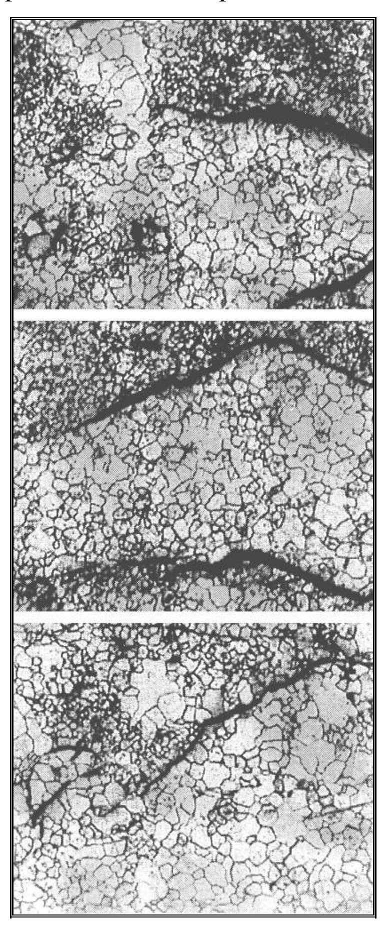


***Рис. 1.*** *Продольный шлиф таблетки диоксида урана. Поперечные микротрещины со стороны цилиндрической части таблеток*

Изменить свойства порошка можно теми же способами, которые изложены ранее [1].

### 1.2. Разрушение прессованных и спечённых таблеток

Степень сцепления частиц при уплотнении порошка зависит от структуры зерен, характера их поверхности, прочности, распределения по размерам [1].

При промышленном прессовании таблеток на роторных прессах часть из них разрушается из-за сочетания различных неблагоприятных факторов, из-за разброса режимов прессования [2].

Способность порошков при прессовании образовывать прочные таблетки, сохраняющие свою целостность при технологических воздействиях, есть важное свойство порошка, называемое прессуемостью.

Прочность прессовок в зависимости от давления прессования является количественным показателем прессуемости порошка. На рис. 2 показан пример изменения прочности таблеток, изготовленных из нескольких партий диоксида урана, на сжатие по оси.

Видно, что максимальная прочность таблеток для исследуемых партий порошков находится в диапазоне 2,5...3,0 т/см². Если для изготовления таблеток использовать именно этот диапазон давлений, то на стадии прессования будет максимальный выход исходного продукта в качественный.

Показателем прессуемости называют также усилие прессования, необходимое для формования таблеток заданной плотности.

Плотность и диаметр готовых таблеток должен изменяться в узких пределах. До конечного диаметра спечённые таблетки доводят шлифованием боковой поверхности. Чтобы выход в конечный продукт был высок и на стадии шлифования, необходимо, чтобы глубина съёма поверхностного слоя была минимальной.

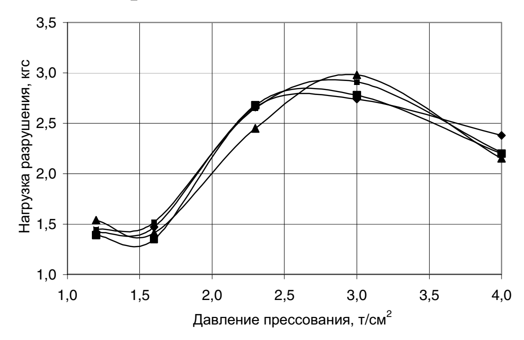



***Рис. 2.*** *Изменение прочности прессованных таблеток в зависимости от давления прессования*

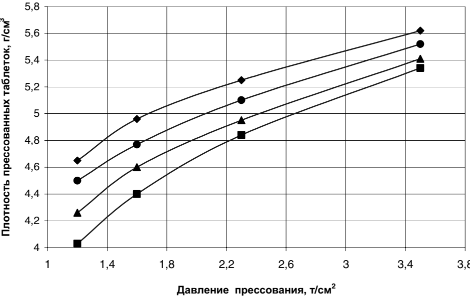



***Рис. 3.*** *Изменение плотности прессованных таблеток в зависимости от давления прессования*

При выборе оптимального давления прессования для каждой партии таблеток будет изменяться и плотность прессованных таблеток, как показано на рис. 3. Для получения спечённой таблетки с диаметром, близким к конечному, необходимо выби-

рать матрицу с определённым диаметром с учетом максимальной прочности и плотности прессованных таблеток. Для сохранения плотности и диаметра спечённых таблеток неизменными, необходимо соблюсти соотношение между относительными изменениями плотности прессованных таблеток $\partial_\gamma$ и диаметром матрицы $\partial_D$:

$$\partial_D = -0,5\partial_\gamma . \qquad (*)$$

Пусть, для примера, при прессовании таблеток в матрице с диаметром 10,0 мм, необходимо перейти от давления прессования 1,6 т/см$^2$ к давлению 2,3 т/см$^2$. Изменение плотности, рис. 3, составит:

$$\partial_\gamma = \frac{4,85-4,40}{4,40} = 0,1.$$

Изменение диаметра матрицы: $\partial_D$=–0,5×0,1= =–0,05. Таким образом, должна быть взята матрица с диаметром 10,0 мм – 0,05×10,0 мм = 9,5 мм.

## 2. Операции обработки порошка

### 2.1. Стабилизация диоксида урана

Промышленная операция стабилизации свойств порошка диоксида урана сводится к организации управляемого частичного окисления всей массы порошка в поточном виде без заметного выделения тепла до кислородного коэффициента 2,07...2,10. После стабилизации диоксида урана на воздухе, он будет продолжать окисляться, но с меньшей скоростью, а значит с меньшим выделением тепловой энергии и ускорением реакции.

Основной принцип стабилизации – выдержка восстановленного диоксида урана в инертной атмосфере с пониженным до 10 об. % содержанием кислорода [3]. Лучше всего обработку порошка проводить во взвешенном слое, но возникают трудности с улавливанием пылевидной тонкодисперсной составляющей диоксида урана. Практически более приемлемым является обработка порошка в трубчатой печи [4] или транспортировка его на конвейерной ленте со слоем засыпки толщиной 1,5 мм, или пересыпание порошка с лотка на лоток [2]. В любом случае, предпочтительным являются температура порошка 25...50 °С, время выдержки 10...15 мин, содержание кислорода в инертном газе 0,25...4,0 об. %.

В ОАО "НЗХК" стабилизация осуществляется подачей 4,0 об. % кислорода в шнек выгрузки диоксида урана.

### 2.2. Восстановительный отжиг

В литературе [5–7] описана операция восстановления диоксида урана в виде части окислительно-восстановительного цикла, разрушающих прочные гранулы за счёт напряжений в частицах вследствие фазовых переходов диоксида в триураноктооксид. При проведении исследований по исключению контурной несплошности в спечённых таблетках [2] подтвердилась ключевая роль фазовой неоднородности порошка диоксида и, как следствие, метод её исключения – восстановление порошка. Отжиг в трубчатой печи нескольких партий порошка диоксида урана, содержащего окисленные гранулы, в водороде при температуре 600...620 °С позволил восстановить керамические свойства порошка и изготовить из него кондиционное топливо.

### 2.3. Измельчение порошка

Для исключения нестабильности свойств порошка диоксида урана внутри партии и между ними, для обеспечения однородной структуры таблеток обычно измельчают полученный порошок до размеров частиц 50...300 мкм. Делают это в шаровой мельнице [6, 7], атритторном смесителе [3], молотковой дробилке [5].

В частности, обработка на молотковой дробилке порошков, которые давали кольцевые поры на спечённых таблетках, позволили получить продукт с однородной структурой и ровной внешней поверхностью [5]. Известно, что после измельчения порошки не текут, поэтому их нужно предварительно уплотнять, или подмешивать к другому грубодисперсному порошку.

Движущие силы спекания действуют при высокой (свыше 1500 °С) температуре, если исходная плотность прессовки составляет более 40 % от теоретической. Для диоксида урана это значение составляет 4,4 г/см$^3$. Если порошок получен мелким, с неровной поверхностью частиц, с низким насыпным весом, из него нельзя спрессовать таблетку в силу трёх причин [2]. Первая – порции порошка с насыпной плотностью менее 1,5 г/см$^3$, которая уместилась бы в матрице, не хватит на прессование одной таблетки. Вторая – такие порошки, как правило, обладают плохой текучестью и самотёком в матрицу не попадут. Третья – высокая степень деформации порошка, которую пришлось бы применить за однократный цикл уплотнения до критической плотности, создала бы в таблетке высокие упругие деформации, которые разорвут её после прессования.

На практике такие порошки уплотняют за два цикла. Для этого используют различные методы, наиболее используемые – пропускание через валки и предварительное прессование [7]. После уплотнения таблетки разрушают, гранулы просеивают и окатывают. Регулируя соотношение предварительного и окончательного давления прессования, управляют структурой получаемых таблеток. При давлении уплотнения выше давления прессования, получают спечённые таблетки с пониженной плотностью, имеющие повышенную температурную и механическую прочность [8]. Однако при этом возникает риск разрушения таблеток, поскольку степень уплотнения на конечной стадии прессования порошка минимальна.

В ОАО "НЗХК" одним из оптимальных режимов получения таблеток из порошка с пониженной текучестью был следующий [3]:

– смешение порошка с 0,6 мас. % стеарата цинка,

- предварительное прессование таблеток на роторном прессе под давлением 1 т/см$^2$,
- измельчение таблеток и просеивание гранулята через сито 1 мм,
- окончательное прессование таблеток до плотности 5,0 г/см$^3$,
- спекание в среде водорода в течение 4 ч при 1740 °С.

2.4. Смешение порошков

Измельчение порошка в шаровой мельнице или молотковой дробилке сопровождается снижением размера частиц порошка и потерей текучести. Предварительное уплотнение, как правило, позволяет восстановить её. Но есть и другое решение – подмешать измельчённый порошок к другой партии порошка, особенно если в ней наблюдается дефицит мелкой фракции. При подмешивании порошка диоксида урана, полученного, как описано в п. 2.3, текучесть сохранялась до содержания добавок до 20 мас. % [3].

### 3. Избирательная схема подготовки порошков и прессования таблеток

Ранее описаны практически все встречающиеся особенности свойств порошков ADU и их влияние на качество таблеток при прямом сухом прессовании [1]. В п. 2 указаны способы и режимы обработки порошков, исключающих это влияние. Следовательно, можно предложить избирательную схему изготовления таблеток в зависимости от набора свойств имеющихся порошков. Основным принципом такой схемы является следующая последовательность действий:

- диагностика порошка по дополнительным (технологическим) характеристикам;
- выбор схемы подготовки порошка к прессованию на основании полученных данных;
- прессование и спекание таблеток.

Подробнее можно предложить следующий алгоритм действий:

- получение порошка диоксида урана;
- испытание порошка на окисление на воздухе; если привес массы выше допустимого, следует направить порошок на пассивацию;
- рентгеноструктурный анализ; если присутствует фаза $U_3O_8$ – проведение восстановительного отжига;
- определение жёсткости порошка методом ультразвуковой обработки; если остаток на сите превышает 60 % навески – измельчение порошка на молотковой дробилке или в шаровой мельнице, или разбавление мелким порошком до содержания 10...20 % мелкой фракции;
- испытание на спекаемость по штатному режиму, шлифование, анализ внешнего вида, если имеются кольцевые поры – измельчение порошка на молотковой дробилке или в шаровой мельнице, или восстановительный отжиг;
- ситовой анализ; если содержание мелкой фракции менее 7 %, а показатель ультразвуковой обработки больше 60 % – разбавление мелкой фракцией, или смешение с мелким порошком до содержания его в пределах 10...20 %;
- определение текучести порошка; если порошок не течёт – предварительное прессование, измельчение, окатывание;
- определение насыпной плотности, если насыпная плотность меньше 1,5 г/см$^3$ – предварительное прессование, измельчение, окатывание,
- испытание на прессуемость (прессование таблеток при давлениях 1,3, 1,6, 2,5, 3,0, 3,5 т/см$^3$), определение прочности таблеток, выбор давления прессования, при котором таблетки имеют максимальную прочность;
- определение по формуле (*), на сколько нужно изменить диаметр матрицы для прессования таблеток при выбранном давлении, чтобы оставить диаметр и плотность спечённых таблеток на том же (стандартном) уровне;
- при прессовании штатных таблеток оценка их прочности и изменение скорости прессования таблеток для увеличения времени выдержки под давлением (восстановление прочности прессованных таблеток) или его уменьшение (для повышения производительности пресса);
- определение размера зерен спечённых таблеток для уменьшения выдержки при спекании или введения добавки для ускорения роста зерна;
- измерение плотности и доспекаемости спечённых таблеток для оптимизации выдержки при спекании;
- пересмотр схемы подготовки порошка и изготовления таблеток для коррекции управляющего воздействия.

Использовать данный алгоритм можно как при проведении технологического опробования порошка, так и при корректировке по результатам изготовления опытной партии качественного продукта.

### 4. Выводы и рекомендации

1. Обработка порошков диоксида урана в зависимости от стехиометрического коэффициента состоит из стадии окисления или восстановления для обеспечения их керамических свойств.
2. Установлено, что давление прессования влияет на качество спечённых таблеток. Оптимальное давление прессования – в пределах 2,5...3,0 т/см$^2$.
3. Определено, что для получения качественной спеченной таблетки плотность прессовки должна превышать 40 % от теоретического значения.
4. Для прямого сухого способа прессования таблеток предложен алгоритм избирательной подготовки порошков и изготовления таблеток, который снижает затраты на изготовление, повышает качество и выход кондиционного продукта.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Локтев И.И., Александров А.Б., Вергазов К.Ю., Гузеев В.В. Подготовка порошков диоксида урана к сухому прессованию топливных таблеток. Ч. 1 // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 6. – С. 84–89.
2. Fane A.G., Le-Page A.H. The production of sinterable uranium dioxide from ammonium diuranate. Part III. Continuous production in a pulsed fluidised bed reactor. Australian Atomic Energy Commission. Report AAEC/E-347. Feb. 1975. – 24 p.
3. Bae K.K., Kim H.S., Lee J.W., Lee Y.W., Yang M.S., Juhn P.E. Characterization and comparison of the sintering behaviors of the variously-treated $UO_2$ powders // 3. Intern. Conf. on CANDU fuel. Chalk River, ON (Canada). 4–8 Oct. 1992.
4. Patent 5066429 USA. Method for passivating uranium oxides to control oxidation, and the oxidation resisting uranium product there of / Tanaka et al. – Nov. 19, 1991.
5. Patent 4643873 USA. Fabrication of nuclear fuel pellets / Hayes. – Febr. 17, 1987.
6. Patent 4637900 USA. Fabrication of high exposure nuclear fuel pellets / Frederickson. – Jan. 20, 1987.
7. Patent 4985183 USA. $UO_2$ pellet fabrication process / Larson. – Jan. 15, 1991.
8. Goldmann L.H. Jr., Holley C.C. Roll compaction and granulation system for nuclear fuel material. HEDL-SA-2498-FP; CONF-810897-1. Jul. 29, 1981.

УДК 546.34/36